

10/542913

JC14 R-1 PCT/PTO 21 JUL 2005

DOCKET NO.: 274858USOXPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshihiko SATOU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/00911

INTERNATIONAL FILING DATE: January 30, 2004

FOR: APPARATUS FOR PRODUCING HYDROXYALKYL (METH)ACRYLATE AND
PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Japan | 2003-023441 | 31 January 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/00911. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Corwin Paul Umbach

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

RECEIVED
Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005
18 MAR 2004
WIPO PCT

PCT/JP 2004/000911

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.1.2004

10/542913

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-023441

[ST. 10/C]: [JP 2003-023441]

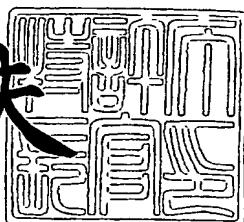
出願人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社
大阪有機化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3016460

【書類名】 特許願
【整理番号】 J98959A1
【提出日】 平成15年 1月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 67/00
【発明の名称】 ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造装置およびその製造方法
【請求項の数】 3
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 佐藤 義彦
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 重宗 勝也
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 土居 純一
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 加峯 靖弘
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機化学工業株式会社
柏原工場内
【氏名】 大爺 信男

【特許出願人】**【識別番号】** 000006035**【氏名又は名称】** 三菱レイヨン株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 000205638**【氏名又は名称】** 大阪有機化学工業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100064908**【弁理士】****【氏名又は名称】** 志賀 正武**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108578**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高橋 詔男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100089037**【弁理士】****【氏名又は名称】** 渡邊 隆**【選任した代理人】****【識別番号】** 100101465**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青山 正和**【選任した代理人】****【識別番号】** 100094400**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜を具備し、反応釜には、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置において、

排出バルブがボールコックであることを特徴とするヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置。

【請求項2】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置。

【請求項3】 請求項1または2に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造することを特徴とするヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する際に使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置およびその製造方法に関するものであり、詳しくは、反応釜の内容物を排出する際に開放される反応釜の底面に設けられた排出バルブに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、一般的に、触媒や重合防止剤の存在下、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸より過剰量のアルキレンオキサイドとを原料として、温度40～70℃で加圧された反応釜内で反応させて合成される。その後、反応釜内を加圧したり、上部を開放して大気圧にしたり、ポンプを用いたりして、反応釜中で生成した反応液を脱気装置や蒸留装置な

どに移液して高純度のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを得る。

このようなヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造に使用される反応釜には、内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられており、この排出バルブとしては、反応釜内に液だまりが形成しにくいことから、一般的に、フラッシュバルブが使用されている。

【0003】

図3に、フラッシュバルブの一例の断面図を示す。このフラッシュバルブ20は、流路21が形成されたバルブ本体22と、バルブ本体22の流路21内に挿入され、上下動可能な弁棒23と、弁棒23の頂部に取り付けられた弁頭26と、流路21内に設けられ、弁棒23を下降させた際に弁頭26が当接する弁座25とを有して概略構成されたものである。また、バルブ本体22の下部には斜め下方に向かう排出口24が形成されている。

このようなフラッシュバルブ20では、弁頭26を弁座25に当接させた際に流路が塞がれて閉止され、弁棒23を上昇させて弁頭23を弁座25から離した際に開放される。

【0004】

ところで、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの合成反応では、副生物として、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに（メタ）アクリル酸が反応したジエステル類や、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにアルキレンオキサイドが反応したジアルキレングリコールモノエステル類が生成することがある。

目的生成物であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートおよび上記の副生物は、他のアルキル（メタ）アクリレートと比較して非常に重合しやすい化合物である。そのため、反応釜に、フェノール化合物、パラフェニレンジアミン類、アミン化合物、ジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類、N-オキシル化合物などの重合防止剤を含む重合防止剤含有液が反応釜内に添加される。しかしながら、通常の添加方法では反応釜の蓋部あるいは上部等に重合防止剤含有液は接触しないので、蓋部あるいは上部に接触したヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの蒸気が重合して、ポップコーンと呼ばれる重合物を生成することがあった。

【0005】

しかも、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの合成のようなエチレンオキサイドを使用する付加反応では不純物を嫌う上に、生産性を向上させるため、移液した後でも反応釜内部を洗浄せずに連続して次の反応を行うことが多く、長期にわたって連続的に反応を行った場合には、重合物の生成量が徐々に増え続けた。そして、その一部が断続的に剥がれ落ち、反応液上に浮遊することがあった。

このように反応液上に重合物が浮遊する場合には、フラッシュバルブを開放して反応液を排出した際に、弁頭や弁棒に重合物が引っ掛かり、重合物の全てが排出されず一部が反応釜の底面に残ってしまうことがあった。そして、重合物が底面に残ったまま弁棒を下降させてフラッシュバルブを閉止すると、残存した重合物が弁頭と弁座との当接面（シール面）に噛み込んで密閉性を低下させることができた。

【0006】

一般的にエステル化反応、エステル交換反応、付加反応等で製造される（メタ）アクリル酸エステルでは、主たる原料が、毒性、爆発性が低い（メタ）アクリル酸あるいはそのエsterとアルコールであるため、高い密閉性が要求されないが、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造のように、毒性、爆発性が高いアルキレンオキサイドを用いる場合には高い密閉性が要求される。その要求を満たすため、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造では、連続的な製造を中断して反応釜の底面に残った重合物を取り除く整備をすることがあった。その結果、生産性が十分に高くなかった。

フラッシュバルブの密閉性を維持する手段については、これまでにも検討されており、例えば、特許文献1に、反応釜内液の漏れが発生することのない容器底排出弁用弁座を用いることが提案されている。

【0007】**【特許文献1】**

実開平5-8141号公報（図1）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、反応液上に重合物が浮遊する場合などでは、特許文献1に記載の容器底排出弁用弁座がフラッシュバルブに備えられていても、反応釜内の重合物が少量残るため、シール面における重合物の噛み込みを十分に防止できなかつた。したがつて、高い密閉性を維持できなかつた。

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、排出バルブの整備の回数を減らしても高い密閉性を維持できるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討した結果、以下のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置および製造方法を発明した。

すなわち、本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜を具備し、反応釜には、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置において、排出バルブがボールコックであることを特徴とする。

本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置においては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである場合に好適である。

また、本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、上述したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置（以下、製造装置と略す）の一実施形態例について図1を参照して説明する。

この製造装置1は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜2を具備するものであり、この反応釜2の底面3には、導管4を介して、反応

釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブであるボールコック5が設けられている。

ここで、ボールコック5とは、図2(a)に示すように、管状のバルブ本体6内に、貫通孔7が形成された球体であるボール8が回転可能に備えられ、バルブ本体6内面の一部とボール8外面の一部とが密接したものである。そして、このボールコック5は、貫通孔7がバルブ本体6内の流路9a, 9bを連通させるようにボール8を配置させた際に開放され、図2(b)に示すように、貫通孔7が形成されていない面がバルブ本体6内の流路9a, 9bを塞ぐようにボール8を配置させた際に閉止される。なお、ボールコック5のボール8は、図示されない駆動手段によって回転する。

【0011】

ボールコック5においては、貫通孔7の内径がバルブ本体6の流路9a, 9bの内径と略同等であることが好ましい。貫通孔7の内径がバルブ本体6の流路9a, 9bの内径と略同等であれば、貫通孔7で重合物が閉塞することを防止できる。

また、ボールコック5は、できるだけ反応釜2に近い位置に設置されることが好ましい。ボールコック5ができるだけ反応釜2に近い位置に設置されていれば、反応釜2内の液溜まりを小さくできる。

【0012】

反応釜2からボールコック5までの導管4は、重合物の閉塞をより防止できることから、鉛直方向に延在することが好ましい。なお、導管4が曲線状である場合には、重合物が閉塞するおそれがある。

【0013】

次に、上述した製造装置を用いたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法(以下、製造方法と略す)について説明する。この製造方法としては、反応釜2内で(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイドとを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成できれば何れの方法も採用できる。一般的な製造方法として次のような方法が例示できる。すなわち、まず、反応釜2の底面3に設けられたボールコック5を全閉にして、(メタ)アクリル酸と、(メタ)

) アクリル酸に対し過剰量のアルキレンオキサイドと、触媒とを反応釜2に仕込む。そして、加圧下で反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含む反応液を得て、引き続き真空脱気処理により反応液中の残存アルキレンオキサイドを除去する。その後、ボールコック5を全開にして、反応液を精製装置に移液し、蒸留等により精製して、高純度のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを得る。なお、排出後は、次の反応に備え、再びボールコック5を全閉にする。

【0014】

このような製造装置および製造方法で製造されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては特に制限されず、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、生産量が多く本発明の効果が顕著に發揮されることから、本発明は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである場合に特に好適である。

【0015】

以上説明した製造装置および製造方法では、反応釜2の蓋部あるいは上部に形成したポップコーン等の重合物が剥がれ落ちて反応液に混入した場合でも、排出バルブがボールコック5であるので、重合物が反応液と共に流れ出やすく、閉塞する事がない。したがって、重合物がシール面に噛み込むことを防止できるので、整備の回数を減らしても、長期にわたって密閉性を維持することができ、生産性の低下を防止できる。しかも、アルキレンオキサイドの漏洩を防止できるので、工業的な面、環境的な面の両面において極めて有用である。

【0016】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例)

底面に排出バルブとしてボールコックが設置された2-ヒドロキシエチルメタクリレート製造用反応釜(容積5m³)に、メタクリル酸34キロモルと、エチレンオキサイド38キロモルと、触媒であるメタクリル酸鉄0.15キロモル

とを仕込み、温度60℃にて反応させた。次いで、反応釜内の真空脱気処理を実施後、ボールコックを全開にして反応液を精製装置に移液し、高純度のヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを得た。その際、ボールコックにかかる圧力を最高400kPa(ゲージ圧)、最低2.0kPa(絶対圧)とした。

1回／7日の間隔で、ボールコックの一次側を400kPa(ゲージ圧)に加圧し、ボールコック二次側に石鹼水を塗布して密閉性を調べたところ、連続880バッチの反応を行っても、漏れは確認されなかった。すなわち、分解整備しなくとも、高い密閉性を維持していた。

【0017】

(比較例)

排出バルブを、ボールコックに代えてフラッシュバルブにしたこと以外は実施例と同様にしてヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造した。

その結果、連続70バッチ目で漏れが認められたので分解整備した後に運転を再開させた。しかしながら、その後196バッチ目で再度漏れが認められたため分解整備後、再度立ち上げ、さらにその後、105バッチ目で漏れが認められて分解整備した。このように、分解整備の回数が多く、生産性が低下した。

【0018】

(参考例)

底面に排出バルブとしてフラッシュバルブが設置された反応釜(容積15m³)に、ブタノール44キロモルと、メチルメタクリレート75キロモルと、触媒であるテトラブトキシチタネート0.03キロモルとを仕込み、反応温度100～130℃にて反応させてブチルメタクリレート(BMA)製造した。この場合、連続1600バッチ反応を行っても、フラッシュバルブの漏れは認められなかった。

【0019】

【発明の効果】

本発明によれば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの重合物がシール面に噛み込むことを防止できるので、排出バルブの整備の回数を減らしても高い気密性を維持できる。さらに、本発明は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート

がヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである場合に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置の一実施形態例を示す側面図である。

【図2】 本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置の一実施形態例を構成するボールコックの断面図であって、(a)は、全開にされているときの図であり、(b)は、全閉にされているときの図である。

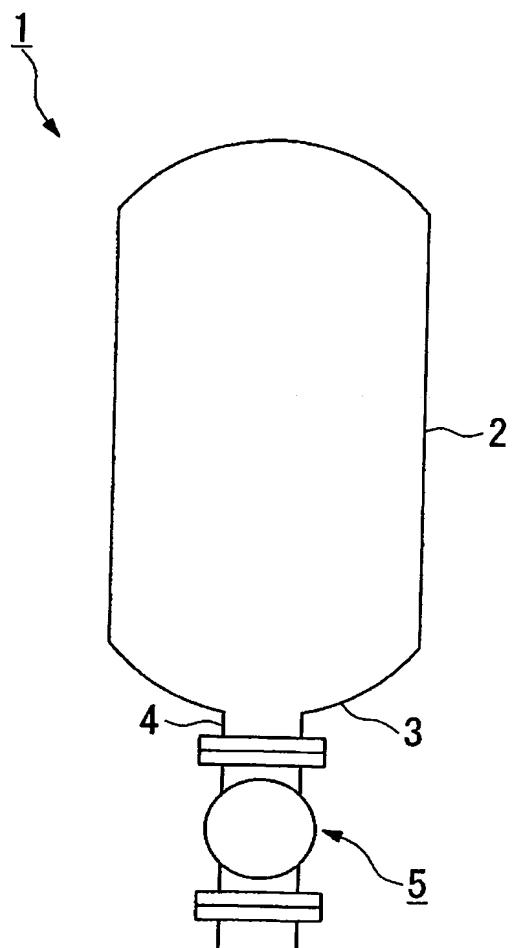
【図3】 フラッシュバルブの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置
- 2 反応釜
- 3 底面
- 5 ボールコック

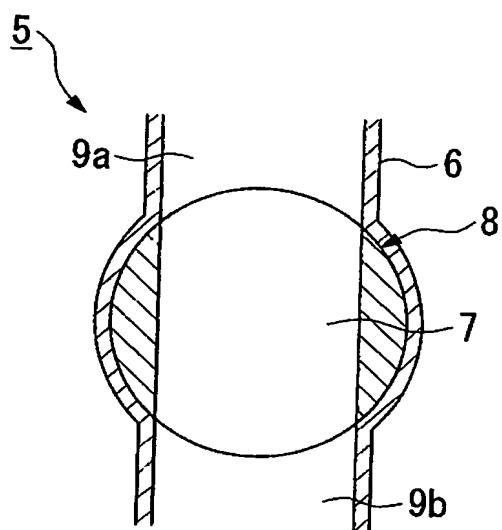
【書類名】 図面

【図1】

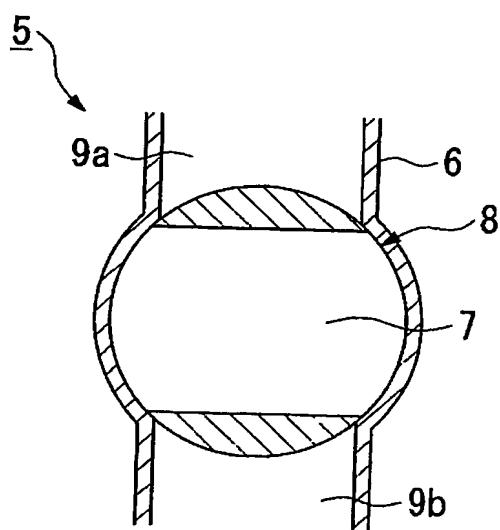


【図2】

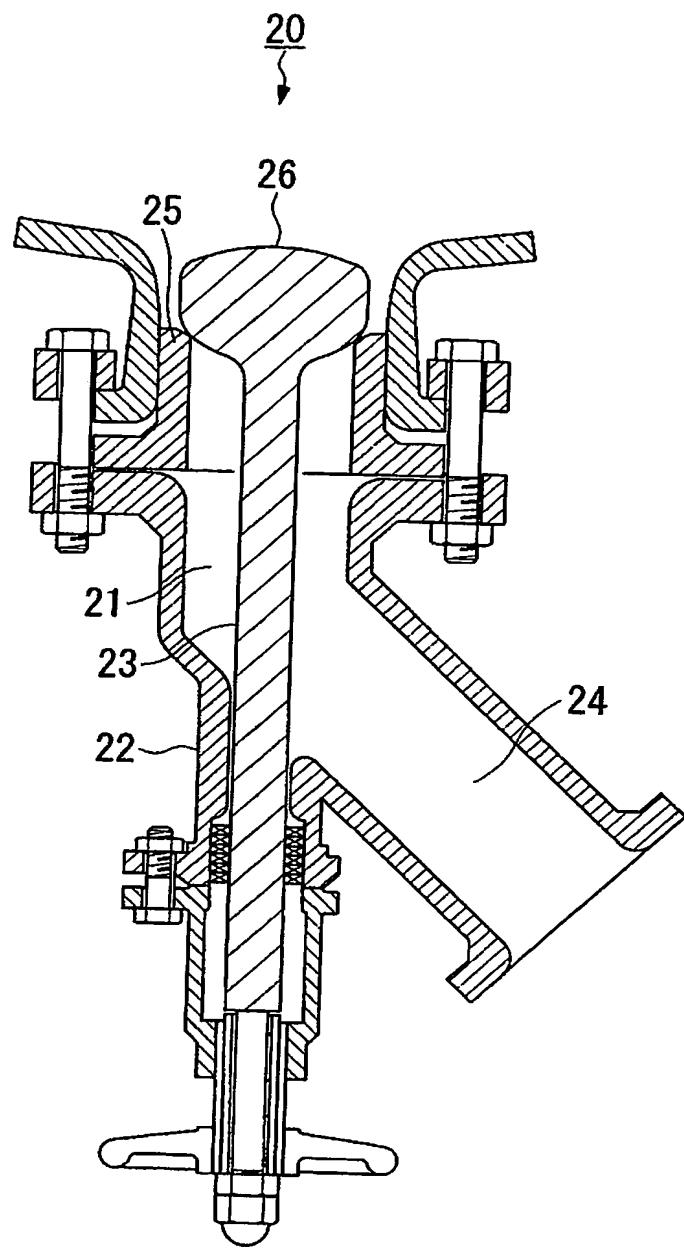
(a)



(b)



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排出バルブの整備の回数を減らしても高い気密性を維持できるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置および製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置1は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜2を具備し、反応釜2には、反応釜2の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置1において、排出バルブがボールコック5である。また、本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、上述したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置1でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する。

【選択図】 図1

認定・付力口青幸

| | |
|---------|---------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-023441 |
| 受付番号 | 50300156132 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 |
| 作成日 | 0095 平成15年 2月 3日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】 | 000006035 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区港南一丁目 6番 41号 |
| 【氏名又は名称】 | 三菱レイヨン株式会社 |

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------------|
| 【識別番号】 | 000205638 |
| 【住所又は居所】 | 大阪府大阪市中央区安土町 1丁目 7番 20号 |
| 【氏名又は名称】 | 大阪有機化学工業株式会社 |

【代理人】

| | |
|----------|--------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100064908 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3丁目 23番 3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 志賀 正武 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100108578 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3丁目 23番 3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 高橋 詔男 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100089037 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3丁目 23番 3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 渡邊 隆 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|--------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100101465 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場 3丁目 23番 3号 ORビル 志賀国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 青山 正和 |

次頁有

認定・付力口情幸良（続き）

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

特願 2003-023441

出願人履歴情報

識別番号 [00006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社

特願 2003-023441

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号 [000205638]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号
氏 名 大阪有機化学工業株式会社